This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

| | | | | | , |
|------------|----|----|---|-----|------|
| <u>;</u> , | | | | | |
| | 19 | | | | |
| | | | | | |
| | , | | | i. | |
| | | | | ÷ | |
| | | | | | |
| | | | = | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | -1 | | | |
| | | | ÷ | | |
| | | - | ÷ | *** | -1 - |
| | | | | | |

Polyolefin resin compsn. - contg. as nucleating agent an aminoacid, imido-acid, or a pyridine-, quinoline-, of acridine-carboxylic acid

Patent Assignee: M & T CHEM INC (METT)

Inventor: FILLON B; MEUNIER G; RANCEZE D; THIERRY A; WITTMANN JC

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week FR 2656620 A 19910705 FR 9046 A 19900104

199137 B

Priority Applications (No Type Date): FR 9046 A 19900104

Abstract (Basic): FR 2656620 A

Conspsn. (I) comprise (A) synthetic polyolefin resin (B) one amino acid, imido acid, pyridinecarboxylic acid, quinolinecarboxylic acid, or acridinecarboxylic acid.

(A) is homo- or co-polymer of 2-6C alpha-olefin, partic. propylene homopolymer or ethylene-propylene copolymer, partic. contg. 0.5-30, esp. 1-5, mol.% ethylene. (B) is amino acid of formula (1) R, R' each = H. opt. branched aliphatic hydrocarbon gp. of max. 20 C, opt. substd. by amino, carboxy, OH, phenyl, halogen or OH-substd. phenyl, or cyclohexyl, with proviso that R' can also denote gp. of formulae (II)-(VIII).

ADVANTAGE - (B) are highly effective nucleating agents for promoting higher transparency, improving certain mechanical properties,

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 656 620 (à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

N° d'enregistrement national:

90 00046

(51) Int Cl⁵ : C 08 L 23/02; C 08 K 5/16, 5/34

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Α1

- 22) Date de dépôt : 04.01.90.
- Priorité:

(71) Demandeur(s): M & T CHEMICALS Inc. — US.

- (43) Date de la mise à disposition du public de la demande: 05.07.91 Bulletin 91/27.
- Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.
- (60) Références à d'autres documents nationaux apparentés:
- Inventeur(s): Thierry Annette, Wittmann Jean-Claude, Fillon Bertrand, Meunier Gilles et Ranceze Dominique.
- (73) Titulaire(s) :
- Mandataire: Atochem Poisson Pierre Département Propriété Industrielle.
- (54) Composition de résine synthétique polyoléfinique contenant un agent nucléant.
- (57) L'invention concerne une composition de résine synthetique contenant un composé choisi dans le groupe constitué par des amino-acides, des imido-acides et des acides pyridine-, quinoléine- et acridine-carboxyliques.

COMPOSITION DE RESINE SYNTHETIQUE POLYOLEFINIQUE CONTENANT UN AGENT NUCLEANT

La présente invention concerne des compositions de résine synthétique polyoléfinique contenant au moins un composé organique susceptible d'augmenter la température de cristallisation des polymères oléfiniques.

On sait que les polymères oléfiniques présentent une structure cristalline qui leur confère certaines propriétés optiques et mécaniques particulières très appréciées dans de nombreuses applications industrielles (emballage, flaconnage...).

Ces propriétés dépendent dans une large mesure de la microstructure du polymère.

On sait que l'emploi de certains agents dits "de nucléation" tels que la silice ou les sels de sodium et de lithium de l'acide benzoïque favorisent une microstructure uniforme parce qu'ils modifient les dimensions des sphérolites qui se forment lors de la cristallisation d'une polyoléfine portée au voisinage de son point de fusion.

Ces agents nucléants ont la faculté de créer des germes de cristallisation supplémentaires au cours du refroidissement du polymère.

Cette augmentation des germes de cristallisation produit un plus grand nombre de sphérolites ce qui entraîne une réduction des dimensions de celles-ci et permet d'augmenter la température de cristallisation de la polyoléfine.

Ceci entraîne un certain nombre d'avantages tels que meilleure transparence, augmentation de certaines propriétés mécaniques et cadences de production augmentée.

Il a maintenant été trouvé des compositions de résines polyoléfiniques contenant au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par des amino-acides, des imido-acides et des acides pyridine-, quinoléine- et acridine-carboxyliques.

S'agissant des amino-acides, les composés utilisés dans la présente invention sont de préférence choisis dans le groupe constitué par :

1 - les amino-acides de formule

H N -
$$(A)_a$$
 - COOH (I)

dans laquelle :

- A représente

i/ un reste hydrocarboné divalent de structure $C = \begin{bmatrix} R \\ R \end{bmatrix}$ dans lequel R et R^1 , identiques

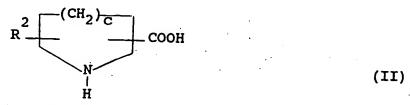
ou différents représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant jusqu'à 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements amino, carboxy, hydroxy, phényles ces derniers pouvant être substitués par des halogènes ou des groupements hydroxy; des radicaux phényles, des radicaux cyclohexyles, R¹ pouvant également représenter l'un des groupements:

$$_{N}^{CH_{2}}$$
 $_{N}^{CH_{2}}$ $_{N}^{H}$ $_{NH}^{H}$ $_{NH}^{H}$ $_{NH}^{H}$ $_{S}^{CH_{3}-}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{N}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{H}$ $_{S}^{CH_{2}-}$ $_{S}^{H}$ $_{$

$$H_2N$$
 CH - CH₂ - S - S - CH₂ - ,

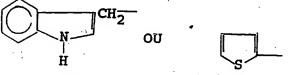
ou ii/ un radical divalent de formule :

a est un nombre entier allant de 1 à 12;
2 - les amino-acides de formule



dans laquelle \mathbb{R}^2 a la même signification que \mathbb{R} ou \mathbb{R}^1 et c est un nombre entier allant de 0 à 2.

Parmi les composés de formule (I), on préfère ceux dans lequels R représente un hydrogène ou un radical phényle, R¹ représente un radical phényle, benzyle, cyclohexyle, hydroxybenzyle, ou un groupement



et a = 1.

Parmi les composés de formule (I) on citera plus particulièrement :

- la DL 2-phénylglycine
- la diphénylglycine
- la DL-phénylalanine
- la tyrosine
- le DL-tryptophane
- l'acide DL α -amino-2 thiophénoacétique

S'agissant des produits de formule (I) dans laquelle A représente un radical divalent de formule

on citera plus particulièrement l'acide paraaminobenzoïque, l'acide méthyl-3 amino-2 benzoïque, le paraaminophényl propionique, l'acide amino-3 naphtoïque-2.

Parmi les composés de formule (II) on préfère ceux dans lesquels \mathbb{R}^2 représente un hydrogène et c allant de 0 à 1.

Parmi les composés de formule (II) on citera plus particulièrement:

- l'acide DL-pyrrolidine-carboxylique-2 (la DL-proline),
- l'acide pipéridine-carboxylique-3 (l'acide nipécotique),
- l'acide pipéridine-carboxylique-4 (l'acide isonipécotique)
- l'acide pipéridine-carboxylique-2 (l'acide pipécolinique).

S'agissant des imido-acides, les composés de la présente invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule:

$$B \xrightarrow{C} N \xrightarrow{C} (CH_2)_d - COOH \qquad (III)$$

dans laquelle R³ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié et ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyclohexyle;

d est un nombre entier allant de 1 à 12,

B représente un radical divalent de formules :



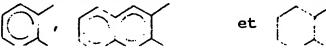
dans lesquelles R⁴ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène;

x est un nombre entier allant de 1 à 4,

y est un nombre entier allant de 1 à 6.

Quand x et y sont > 1, les différents radicaux représentés par \mathbb{R}^4 peuvent être identiques ou différents.

Parmi les composés de formule (III) on préfère ceux dans lesquels \mathbb{R}^3 et \mathbb{R}^4 représentent des atomes d'hydrogène, d est égal à 1 et B représente un radical divalent tel que



Parmi ces produits, on citera plus particu-lièrement :

- la phtaloylglycine
- l'hexahydrophtaloylglycine
- la naphtoylglycine.

S'agissant des acides pyridine carboxyliques les composés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule :

$$R^{5}$$
 (COOH)_e (IV)

dans laquelle R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, benzyle, cyclopentyle, cyclohexyle, ou encore un atome d'halogène, un hydroxy, un groupement amino,

e est un nombre entier allant de 1 à 5, les différents radicaux représentés par \mathbb{R}^5 lorsque (5 - e) est > 1 pouvant être identiques ou différents.

Parmi les composés de formule (IV) on préfère ceux dans lesquels R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un groupement amino, un hydroxy, un atome de chlore et e un nombre entier allant de 1 à 3.

A titre d'illustration des composés de formule (IV) on citera plus particulièrement :

- l'acide pyridine-carboxylique-2 (acide picolique),
- l'acide pyridine-carboxylique-3 (acide nicotinique),
- l'acide pyridine-carboxylique-4 (acide isonicotinique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,3 (acide quinoléique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,4 (acide lutidique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,5 (acide isocinchoméro nique),
- l'acide pyridine-dicarboxylique-2,5 (acide dipicolique),
- l'acide pyridine-tricarboxylique-2,4,5 (acide berbéronique),
- l'acide amino-2 nicotinique,

- l'acide dihydroxy-2,6 isonicotinique (acide citrazinique),
- l'acide méthyl-2 pyridine-carboxylique-3,
- l'acide hydroxy-2 nicotinique,
- l'acide chloro-3 isonicotinique,
- l'acide chloro-2 nicotinique.

S'agissant des acides quinoléine-carboxyliques, les composés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule:

 R^6 (7-h) (COOH) h (V)

dans laquelle R⁶ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy, h est un nombre entier allant de 1 à 3, les radicaux représentés par R⁶ pouvant être identiques ou différents, lorsque (7-h) est supérieur à 1.

Parmi les composés de formule (V), on préfère ceux dans lesquels R⁶ est un hydrogène, un radical méthyle ou un radical hydroxy, h est un nombre entier égal à 1 ou 2.

Parmi les composés de formule (V) on citera plus particulièrement :

- l'acide quinoléine-carboxylique-4 (acide cinchoninique),
- l'acide quinoléine-carboxylique-3
- l'acide quinoléine-carboxylique-2 (acide quinaldique),
- l'acide méthyl-2 quinoléine-carboxylique-3,
- l'acide quinoléine-dicarboxylique-2,3 (acide acridique),
- l'acide hydroxy-4 quinoléine-carboxylique-2 (acide kynurénique),
- l'acide hydroxy-2 quinoléine-carboxylique-3.
 S'agissant des acides acridine-carboxyliques, les compo-

sés de l'invention sont choisis parmi les composés de formule :



dans laquelle R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy.

Parmi les composés de formule (VI) on préfère ceux dans lesquels R⁷ représente un atome hydrogène ou un radical méthyle. On citera plus particulièrement l'acide acridine-carboxylique-9.

L'invention concerne l'application de composés tels que de formule (I) à (VI) comme agents nucléants qui augmentent la température de cristallisation (Tc) des résines synthétiques polyoléfiniques et plus particulièrement des polypropylènes.

L'augmentation de la température de cristallisation est la différence entre la température de cristallisation de la composition de résine polyoléfinique contenant un agent nucléant et la température de cristallisation composition de résine polyoléfinique sans agent nucléant étant entendu que la composition résine polyoléfinique a été portée au voisinage de son point de fusion.

Par polyoléfine on désigne présentement tous les polymères de monooléfine qui répondent à la formule $\mathrm{CH}_2=\mathrm{CH-W}$ dans laquelle W représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné substitué on non ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10.

A titre d'illustration des polyoléfines on citera plus particulièrement les homopolymères de l'éthylène, du propylène et du butène-1, les copolymères d'éthylène et de propylène ayant une proportion molaire d'éthylène compris entre 0,5 et 30 % en poids et de préférence entre 1 et 5 %.

Les composés selon l'invention sont incorporés avantageusement entre 0,05 % et 5 % en poids par rapport à la résine polyoléfinique et de préférence entre 0,5 % et 2,5 %.

résines synthétiques polyoléfiniques compositions de Les contenant les agents nucléants de formule (I) à (VI) présentent une augmentation de température de cristallisation comet 40°C. Cette forte augmentation 20°C prise entre cristallisation peut être par température de l'incorporation de faibles quantités d'agents nucléants, qui permet d'obtenir des compositions de résines synthétiques polyoléfiniques et en particulier des résines de polypropylène ayant une transparence équivalente voire améliorée par rapport au polypropylène sans agent nucléant.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs composés de formule (I) à (VI) associés ou non à d'autres agents nucléants connus tels que le dibenzylidène sorbitol.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer également d'autres additifs tels que des pigments, des colorants, des stabilisants vis à vis des rayons ultraviolets, des agents de démoulage, des stabilisants contre la dégradation thermique, des ignifugeants et/ou des charges.

En particulier ces compositions peuvent renfermer des fibres de verre dans le but d'améliorer la rigidité de la résine polyoléfinique.

Les compositions de résine polyoléfinique selon l'invention peuvent être préparées par exemple en mélangeant à sec les granulés de polymère, un ou plusieurs composés selon l'invention, ainsi éventuellement que les divers additifs et charges précités à température ambiante pendant une durée qui peut atteindre 1 heure.

Ce mélange à sec est avantageusement suivi d'un malaxage pour obtenir une bonne dispersion des additifs à une température pouvant être comprise entre 190°C et 230°C puis moulé, par exemple par injection à une température généralement de l'ordre de 210°C à 250°C.

Selon une autre variante, le polymère est dissout avec l'agent nucléant dans un solvant organique généralement aromatique tel que le paraxylène, à une concentration qui peut être de l'ordre de 5 %, à une température pouvant être comprise entre 110 et 130°C de préférence voisine de 120°C.

La solution obtenue est refroidie. Le gel qui en résulte peut être lyophilisé, le mélange obtenu étant fondu dans un moule à une température au moins égale à 200°C.

L'exemple suivant illustre l'invention.

EXEMPLE

Préparation de la composition selon l'invention

On prépare des mélanges homogènes à partir des composés de formules (I) à (VI) selon deux variantes.

Les pourcentages indiqués sont exprimés en poids par rapport à la composition polyoléfinique.

Variante 1

On mélange à sec pendant 10 minutes à température ambiante:

- une poudre d'un copolymère propylène-éthylène ayant une proportion molaire d'éthylène égale à 3 % et ayant un indice de fluidité de 2 g/10 mn (charge 2,16 kg à 230°C)
- 0,05 % de tris(ditert-butyl-2,4)phophite
- 0,05 % de tétrakis[ditert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionyloxyméthyl]
- 0,5 % de stéarate de calcium
- x % d'un composé de formule I, II, III, IV, V ou VI selon l'invention.

On alimente ensuite avec ce mélange une extrudeuse ayant le profil de température suivant :

. 190°C - 200°C - 210°C - 220°C - 230°C et une température de filière de 230°C.

Les granulés obtenus sont moulés par injection à 230°C en éprouvettes pour effectuer les mesures de température de cristallisation.

Celle-ci sont effectuées par analyse calorimétrique différentielle sur un appareil type DSC 2C de Perkin Elmer.

La vitesse de refroidissement est de 80°C/mn.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1 ci-après.

Tc désigne la température de cristallisation de la composition contenant les agents nucléants de formule I à VI conformément à l'invention et de la composition témoin.

PABLEAU 1

| Témoin (copolymère de propylène-éthylène 3 % molaire) 1 | AGENT NUCLEANT \$ en poids par rapport à la composition (x) | 95,1 108,4 115,3 |
|---|--|------------------------|
| | 6,0 | 114,7 |
| | hexahydrophta- loylglycine 0,4 | 108,5 |

Variante 2

Les granulés d'un copolymère propylène-éthylène ayant une proportion molaire d'éthylène égale à 3 % et ayant un indice de fluidité de 2 g/10 mn (charge 2,16 kg à 230°C) et x % d'un composé de formule I à VI selon l'invention, sont dissous dans le paraxylène, pendant 3 heures à 120°C.

La solution refroidie dans un bain de glace forme un gel qui est lyophilisé pendant 24 heures (élimination du paraxylène).

Le mélange polymère-agent nucléant obtenu est ensuite fondu à 200°C dans un moule sous pression réduite pour former après refroidissement un film d'environ 100 μm d'épaisseur.

A partir de ce film on réalise des éprouvettes circulaires de diamètre égal à 6 mm à l'aide d'un emporte pièce.

Les températures de cristallisation seront mesurées sur ces éprouvettes selon les conditions de la variante 1.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 2 ci-après.

CABLEAU 2

| EBBAI | AGENT NUCLEANT | concentration % en poids par rapport à la composition (x) | 9 P. |
|---|-------------------------------------|---|-------|
| <u>rémoin</u> (copolymère de propylène-éthylène 3 % molaire) | | | 68 |
| ហ | Phthaloylglycine | 6,3 | 125,5 |
| y | | 6,0 | 128,5 |
| 7 | = | 1 | 129,8 |
| ∞ | acide cinchoninique | 0,5 | 126,4 |
| 6 | DL-2-phénylglycine | 0,5 | 123,4 |
| 10 | Diphenylglycine | 9,5 | 124,2 |
| 11 | acide quinoleine- carboxylique-3 | 0,5 | 124 |
| | | | |

TABLEAU 2 (suite)

| ide pyridine-carbolique-4 DL-tryptophane scide dihydroxy-2, isonicotinique the pipéridine-car xylique-4 naphtaloylglycine acide hydroxy-2 nicotinique DL-proline DL-proline bL-proline DL-phénylalanine | AGENT NUCLEANT \$ en poids par rapport a la composition (x) | acide pyridine-carboxy- | DL-tryptophane acide dihydroxy-2,6 isonicotinique | acide pipéridine-carbo- xylique-4 | naphtaloylglycine acide hydroxy-2 | nicotinique DL-proline | acide pyridine-dicarbo- xylique-2,3 | phénylalanine |
|---|--|-------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|---------------|
|---|--|-------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|---------------|

REVENDICATIONS

- 1. Composition de résine synthétique polyoléfinique caractérisé en ce quelle contient au moins un composé choisi dans le groupe constitué par des amino-acides, des imido-acides et des acides pyridine- quinoléine- et acridine-carboxyliques.
- 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dit composé est choisi dans le groupe constitué
- 1/ par les amino-acides de formule

$$H = N - (A)_a - COOH \qquad (I)$$

dans laquelle :

- A représente

ou différents représentent des atomes d'hydrogène, des radicaux hydrocarbonés aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant jusqu'à 20 atomes de carbone éventuellement substitués par des groupements amino, carboxy, hydroxy, phényles ces derniers pouvant être substitués par des halogènes ou des groupements hydroxy; des radicaux phényles, des radicaux cyclohexyles, R¹ pouvant également représenter l'un des groupements:

$$_{\rm S}$$
, $_{\rm CH_3}$ - $_{\rm S}$ - $_{\rm (CH_2)_2}$ - , $_{\rm H}$ $_{\rm S}$ - $_{\rm CH_2}$ - $_{\rm CH_2}$ -,

$$H_2N$$
 $CH - CH_2 - S - S - CH_2 - MOOC$

ou ii/ un radical divalent de formule :

avec b allant de 1 à 3,

- a est un nombre entier allant de 1 à 12;
- 2 les amino-acides de formule

dans laquelle \mathbb{R}^2 a la même signification que \mathbb{R} ou \mathbb{R}^1 et c est un nombre entier allant de 0 à 2.

- 3 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans laquelle les produits choisis sont :
 - la DL-2-phénylglycine,
 - la diphénylglycine,
 - la DL-phénylalanine,
 - la DL-proline,
 - le DL-tryptophane,
 - l'acide pipéridine-carboxylique-4.
- 4 Composition selon la revendication 1 caractérise en ce que le composé est choisi dans le groupe des imidoacides de formule :

$$B = \begin{pmatrix} 0 \\ C \\ C \\ 0 \end{pmatrix} N - \begin{pmatrix} CH_2 \\ 1 \\ R^3 \end{pmatrix} d - COOH$$
 (III)

dans laquelle R³ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié et ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un radical benzyle, un radical cyclohexyle;

d est un nombre entier allant de 1 à 12,

B représente un radical divalent de formule :



dans lesquels R⁴ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène;

x est un nombre entier allant de 1 à 4,

y est un nombre entier allant de 1 à 6.

Quand x et y sont > 1, les différents radicaux représentés par R^4 peuvent être identiques ou différents.

- 5 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4 dans laquelle les produits choisis sont :
 - la phtaloylglycine
 - l'hexahydrophtaloylglycine
 - la naphtaloylglycine
- 6 Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé est choisi dans le groupe constitué :
 - 1. par les acides pyridine carboxyliques de formule

$$R_{(5-e)}^{5}$$
 (COOH)_e (IV)

dans laquelle R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, benzyle, cyclopentyle, cyclohexyle, ou encore un atome d'halogène, un hydroxy, un groupement amino,

e est un nombre entier allant de 1 à 5, les différents radicaux représentés par \mathbb{R}^5 lorsque (5 - e) est > 1 pouvant être identiques ou différents.

2. par les acides quinoléine - carboxyliques de formule :

$$R^6$$
 (7-h) (COOH) h (V)

dans laquelle R⁶ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 12 atomes de carbone, un radical phényle, un groupement hydroxy, h est un nombre entier allant de 1 à 3, les radicaux représentés par R⁶ pouvant être identiques ou différents lorsque (7-h) est supérieur à 1.

3. par les acides acridine-carboxyliques de formule :



dans laquelle R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarbone aliphatique linéaire ou ramifié ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, un phényle, un groupement hydroxy.

- 7 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 6 dans laquelle les produits choisis sont :
 - l'acide quinoléine-carboxylique-4,
 - l'acide quinoléine-carboxylique-3,
 - l'acide pyridine-carboxylique-4,
 - l'acide dihydroxy-2,6 isonicotinique,
 - l'acide hydroxy-2 nicotinique,
 - l'acide pyridine-dicarboxylique-2,3.
- 8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un homo- ou copolymère d'α oléfine ayant de 2 à 6 atomes de carbone.
- 9 Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un homopolymère du propylène.

- 10 Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que la résine synthétique polyoléfinique est un copolymère d'éthylène et de propylène.
- 11 Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le copolymère de propylène-éthylène contient une proportion molaire d'éthylène allant de 0,5 % à 30 % et de préférence de 1 % à 5 %.
- 12 Composition selon les revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend 0,05 % à 5 % d'au moins un composé de formule I, II, III, IV, V et VI par rapport au poids de la résine polyoléfinique.

Nº d'enregistrement national

INSTITUT NATIONAL

de la

RAPPORT DE RECHERCHE

PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 9000046 FA 436439

| Catégorie | Citation du | documer des par | t avec indi ties pertine | cation, en | cas de beso | oio, | | de la der examiné | nande | ٠ | | |
|-----------|--|--------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|------|----|----------------------|-------|--------------|----------|-----------|
| A | EP-A-O 267 INDUSTRIES * Résumé * | 7 695 S) | | | HEMICAL | | ** | 1 | | | | |
| A | US-A-3 563 * Résumé * | 971 | (H.W. | WOOD 6 | et al.) | | | 1 | | | | |
| A | EP-A-0 177 * Résumé * | 961 | (PETRO |)CHEMIE | DANUB | IA) | | 1 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | • • | | | | | | | | | |
| : | | | | | | | | | | | | |
| | | | | ·. · | | | | • | | | | : |
| | | ٠. | | ٠ | | | | | | DOMAI | NES TECH | INIOUES |
| | | | | | | | | | | | | nt. Čl.5) |
| | | | | | | * | | | | C 08 C 08 | | |
| | • | 4 | | | | | | | | | | |
| | | | | .• | | | | | | | | |
| | | | | . `. | • | | * | | | | | |
| | | .* | | | | | | | | | | ٠. |
| | | | | • | | | | ÷ | | | | |
| - (| | | | | | | | | | | | |
| <u> </u> | | | D | ale d'achèvenu | est de la reche | rche | + | | Fv | instear | | |

- X: particulièrement pertinent à lui seui
 Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un
 autre document de la même catégorie
 A: pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
 ou arrière plan technologique général
 O: divulgation non-écrite

- T: théorie ou principe à la base de l'invention
 E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
 de dépôt ou qu'à une date postérieure.
 D: cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons
- & : membre de la même famille, document correspondant